

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-213935
(P2001-213935A)

(43) 公開日 平成13年8月7日(2001.8.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース [*] (参考)
C 0 8 G 18/72		C 0 8 G 18/72	4 J 0 3 4
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	A 4 J 0 3 8
1/5/04		175/04	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-27193(P2000-27193)

(22) 出願日 平成12年1月31日(2000.1.31)

(71) 出願人 000230135

日本ポリウレタン工業株式会社
東京都港区虎ノ門1丁目2番8号

(72) 発明者 水津 俊二

神奈川県横浜市保土ヶ谷区狩場町422-14

(72) 発明者 森島 剛

神奈川県横浜市保土ヶ谷区狩場町422-14

(72) 発明者 笹原 俊昭

神奈川県横浜市瀬谷区本郷3-34-27

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 自己乳化性ポリイソシアネート及びこれを用いた水性塗料

(57) 【要約】

【課題】 水分散させたポリイソシアネートが十分なポットライフを有し、かつ、硬化剤として用いた場合に十分な架橋密度が得られる、自己乳化型ポリイソシアネートを提供する。

【解決手段】 式(1)で示される親水性セグメントと疎水性セグメントからなる化合物(イ)と、活性水素基を有する脂肪族系化合物(ロ)と、有機ポリイソシアネート(ハ)を反応させて得られる自己乳化性ポリイソシアネートにおいて、親水性セグメントが親水性極性基を有する繰り返し単位からなる2価の有機基であり、疎水性セグメントが親水性セグメント以外の2価の有機基であることを特徴とする、自己乳化性ポリイソシアネートにより解決する。なお、(イ)は、親水性セグメントの数平均分子量が300以上、かつ疎水性セグメントの数平均分子量が300以上であることが好ましく、また(ハ)は、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート変性体であることが好ましい。

【化1】



(式中、Aは親水性セグメントを示す。
Bは疎水性セグメントを示す。
R'は1価の有機基を示す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1)で示される親水性セグメントと疎水性セグメントからなる化合物(イ)及び(イ)以外の活性水素基を有する脂肪族系化合物(ロ)と、有機ポリイソシアネート(ハ)とを反応させて得られる自己乳化性ポリイソシアネートにおいて、

(イ)の親水性セグメントは、式(2)～(6)から選択される2価の有機基であり、疎水性セグメントは、式(2)～(6)以外の2価の有機基であり、

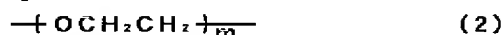
(ハ)は、脂肪族ジイソシアネート及び／又は脂環族ジイソシアネートの変性体であって、イソシアヌレート基、ウレトジオン基、ビウレット基、アロファネート基のいずれかを含有する、ことを特徴とする自己乳化性ポリイソシアネート。

【化1】



(式中、Aは親水性セグメントを示す。
Bは疎水性セグメントを示す。
R¹は1価の有機基を示す。)

【化2】



(式中、mは1以上の整数を示す。)

【化3】



(式中、R²は3価の有機基を示す。
mは1以上の整数を示す。
M⁺はH⁺、アルカリ金属イオン、NH₄⁺、第四級アンモニウムイオンを示す。)

【化4】



(式中、R³は3価の有機基を示す。
mは1以上の整数を示す。
M⁺はH⁺、アルカリ金属イオン、NH₄⁺、第四級アンモニウムイオンを示す。)

【化5】



(式中、R⁴は3価の有機基を示す。
R⁵、R⁶、R⁷は同一でも異なってもよい、H⁺、アルカリ金属イオン、NH₄⁺、第四級アンモニウムイオンを示す。
但し、R⁵、R⁶、R⁷は全て同時に水素原子及びアルキル基にはならない。
mは1以上の整数を示す。)

【化6】



(式中、R⁸は3価の有機基を示す。
R⁹、R¹⁰、R¹¹は同一でも異なってもよい、アルキル基を示す。
X⁻は一価の陰イオンを示す。
mは1以上の整数を示す。)

【請求項2】 (イ)の親水性セグメントの数平均分子量は300以上、かつ疎水性セグメントの数平均分子量は300以上である、ことを特徴とする請求項1記載の自己乳化性ポリイソシアネート。

【請求項3】 (ハ)は、ヘキサメチレンジイソシアネート又はヘキサメチレンジイソシアネートのウレタン変性体をイソシアヌレート化して得られる、ことを特徴とする請求項1又は2記載の自己乳化性ポリイソシアネート。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の自己乳化性ポリイソシアネートと、水性樹脂からなる水性塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自己乳化性ポリイソシアネートに関する。更に詳細には、水分散させた後、長時間イソシアネート基が存在することのできる自己乳化性ポリイソシアネートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】有機溶剤を多く含有する塗料、接着剤及びコーティング剤等は、人体への悪影響、爆発火災等の安全衛生上の問題、また、大気汚染等の公害問題を有する。そこで、これらの問題点を改善するため、近年水性システム開発が活発に行われている。従来から、水溶性高分子溶液や水性エマルジョンが使用されているが、水性一液システムでは、要求物性を発現できないことが多いため、一般に耐候性及び接着性等向上のため架橋剤が使用される。架橋システムには種々の方法があり、自己乳化型ポリイソシアネートは架橋剤として広く用いられている。従来の自己乳化型ポリイソシアネートの例として、特開昭61-291613号公報、特開平5-222150号公報等に記載されているものがあり、これらは、親水性界面活性剤をポリイソシアネートに導入したものである。また、特開平10-195172号公報には、親水性界面活性剤と疎水鎖を導入した自己乳化型ポリイソシアネートが記載されている。また、特開昭57-183753号公報には、有機ポリイソシアネートにポリオキシエチレン基とポリオキシプロピレン基を有する化合物と反応させて得られるイソシアネート組成物が開示されている。

【0003】しかしながら、特開昭61-291613号公報、特開平5-222150号公報等では、具体的に記載されている親水性界面活性剤は、アルコキシポリエチレングリコールである。このような自己乳化性ポリイソシアネートを水に分散させると、イソシアネート基と水との反応によるイソシアネート基の減少が起こり、十分なポットライフ（可使時間）が確保できないという問題がある。また、特開平10-195172号公報では、親水性界面活性剤以外に疎水鎖を導入しているため、自己乳化性ポリイソシアネートのイソシアネート含量が小さくなり、例えば塗料用硬化剤として使用した場合、十分な架橋密度を有する塗膜が得られにくい。また、特開昭57-183753号公報では、ポリイソシアネート水分散液の可使時間はまだ不十分である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、水分散させたポリイソシアネートが十分なポットライフを有し、かつ、硬化剤として用いた場合に十分な架橋密度が得られる、自己乳化型ポリイソシアネート及びこれを用いた水性塗料を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意検討した結果、特定の変性剤を用いて得られた自己乳化型ポリイソシアネートが上記課題を解決することを見だし、本発明を完成させるに至った。

【0006】すなわち、本発明は以下の(1)～(4)に示されるものである。

(1) 式(1)で示される親水性セグメントと疎水性セグメントからなる化合物(イ)及び(イ)以外の活性水素基を有する脂肪族系化合物(ロ)と、有機ポリイソシアネート(ハ)とを反応させて得られる自己乳化性ポリイソシアネートにおいて、(イ)の親水性セグメントは、式(2)～(6)から選択される2価の有機基であり、疎水性セグメントは、式(2)～(6)以外の2価の有機基であり、(ハ)は、脂肪族ジイソシアネート及び／又は脂環族ジイソシアネートの変性体であって、イソシアヌレート基、ウレトジオン基、ビウレット基、アロファネート基のいずれかを含有する、ことを特徴とする自己乳化性ポリイソシアネート。

【0007】

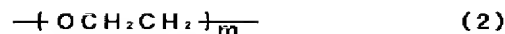
【化7】



(式中、Aは親水性セグメントを示す。
Bは疎水性セグメントを示す。
R¹は1価の有機基を示す。)

【0008】

【化8】



(式中、mは1以上の整数を示す。)

【0009】

【化9】



(式中、R²は3価の有機基を示す。

mは1以上の整数を示す。

M⁺はH⁺、アルカリ金属イオン、NH₄⁺、第四級アンモニウムイオンを示す。)

【0010】

【化10】



(式中、R³は3価の有機基を示す。

mは1以上の整数を示す。

M⁺はH⁺、アルカリ金属イオン、NH₄⁺、第四級アンモニウムイオンを示す。)

【0011】

【化11】



(式中、R⁴は3価の有機基を示す。

R⁵、R⁶、R⁷は同一でも異なってもよい、H⁺、アルカリ金属イオン、NH₄⁺、

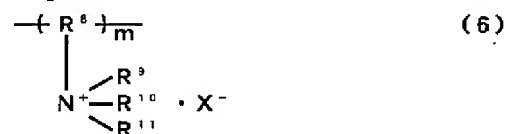
第四級アンモニウムイオンを示す。

但し、R⁵、R⁶、R⁷は全て同時に水素原子及びアルキル基にはならない。

mは1以上の整数を示す。)

【0012】

【化12】



(式中、R⁸は3価の有機基を示す。

R⁹、R¹⁰、R¹¹は同一でも異なってもよい、アルキル基を示す。

X⁻は一価の陰イオンを示す。

mは1以上の整数を示す。)

【0013】(2) (イ)の親水性セグメントの数平均分子量は300以上、かつ疎水性セグメントの数平均分子量は300以上である、ことを特徴とする前記

(1)の自己乳化性ポリイソシアネート。

【0014】(3) (ハ)は、ヘキサメチレンジイソシアネート又はヘキサメチレンジイソシアネートのウレタン変性体をイソシアヌレート化して得られる、ことを

特徴とする前記(1)又は(2)の自己乳化性ポリイソシアネート。

【0015】(4) 前記(1)～(3)のいずれかの自己乳化性ポリイソシアネートと、水性樹脂からなる水性塗料。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明は、以下の式(1)で示される親水性セグメントと疎水性セグメントからなる化合物(イ)と、脂肪族ジイソシアネート及び／又は脂環族ジイソシアネートのイソシアヌレート変性体である有機ポリイソシアネート(ロ)を反応させて得られる自己乳化性ポリイソシアネートである。

【0017】

【化13】



(式中、Aは親水性セグメントを示す。

Bは疎水性セグメントを示す。

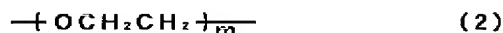
R¹は1価の有機基を示す。)

【0018】(イ)は、式(1)で示されるようにモノオール化合物である。また、式(1)のR¹は、1価の有機基であれば特に問題はないが、本発明では炭素数1～5のアルキル基が好ましい。R¹の炭素数があまり大きいと、得られるポリイソシアネートが水に分散しにくくなる。

【0019】親水性セグメントは、式(1)の-A-で示される部位であり、具体的には式(2)～(6)から選択される2価の有機基である。

【0020】

【化14】



(式中、mは1以上の整数を示す。)

【0021】

【化15】



(式中、R²は3価の有機基を示す。

mは1以上の整数を示す。

M⁺はH⁺、アルカリ金属イオン、NH₄⁺、第四級アンモニウムイオンを示す。)

【0022】

【化16】



(式中、R³は3価の有機基を示す。

mは1以上の整数を示す。

M⁺はH⁺、アルカリ金属イオン、NH₄⁺、第四級アンモニウムイオンを示す。)

【0023】

【化17】



(式中、R⁴は3価の有機基を示す。

R⁵、R⁶、R⁷は同一でも異なってもよい、

H⁺、アルカリ金属イオン、NH₄⁺、

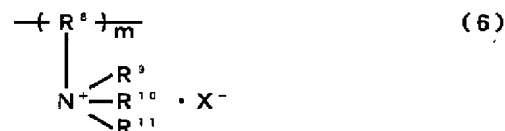
第四級アンモニウムイオンを示す。

但し、R⁵、R⁶、R⁷は全て同時に水素原子及びアルキル基にはならない。

mは1以上の整数を示す。)

【0024】

【化18】



(式中、R⁸は3価の有機基を示す。

R⁹、R¹⁰、R¹¹は同一でも異なってもよい、

アルキル基を示す。

X⁻は一価の陰イオンを示す。

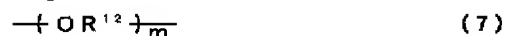
mは1以上の整数を示す。)

【0025】本発明では、得られる自己乳化性ポリイソシアネートの貯蔵安定性等を考慮すると、親水性セグメントは式(2)で表されるものが好ましい。親水性セグメントにカチオン性親水基又はアニオン性親水基を有するものは、それ自身がウレトジオン化触媒やイソシアヌレート化触媒となりうるため、貯蔵中にイソシアネート基が反応し、イソシアネート含量が低下することがあるためである。

【0026】疎水性セグメントは、式(1)の-B-で示される部位であり、具体的には上記式(2)～(6)以外の2価の有機基である。疎水性セグメントは、親水基を含まないものであれば特に制限はないが、以下の式(7)又は式(8)で示されるものが好ましく、更には式(7)で示されるものが特に好ましい。

【0027】

【化19】

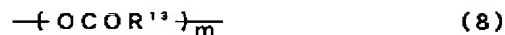


(式中、R¹²は炭素数3以上の炭化水素基を示す。

mは1以上の整数を示す。)

【0028】

【化20】



(式中、R¹³は炭素数3以上の炭化水素基を示す。

mは1以上の整数を示す。)

【0029】式(7)のR¹²及び式(8)のR¹³の炭素

数が少なすぎると、得られるポリイソシアネートを水分散させた後のポットライフが短くなりやすい。

【0030】親水性セグメントの数平均分子量は、300以上が好ましく、特に350～5,000が好ましい。数平均分子量が小さすぎる場合は、得られるポリイソシアネートが水に分散しにくくなる。

【0031】疎水性セグメントの数平均分子量は、300以上が好ましく、特に350～5,000が好ましい。親水性セグメント(A)の数平均分子量が小さすぎる場合は、水分散後のポリイソシアネートのポットライフが短く不十分になりやすく、又は導入量を増やさざるを得ず、イソシアネート含量を小さくなり、硬化剤と用いた場合、架橋密度が小さくなり、硬化物の物性が不十分となりやすくなる。

【0032】本発明に用いられる(イ)のうち、親水性セグメントが式(2)、疎水性セグメントが式(7)又は式(8)で示される化合物は、以下に示される製造方法によって得られる。

【0033】まず、モノオール化合物を開始剤として、エチレンオキシドを公知の方法で開環付加反応させて、ポリ(オキシエチレン)モノオールを製造する。なお、必要に応じて、この開環付加反応時にエチレンオキシドの一部(具体的には20質量%以下)を、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等のエチレンオキシド以外のアルキレンオキシドや、スチレンオキシド、シクロヘキサノキシド等のエポキシド、テトラヒドロフラン等の環状エーテル、ε-カプロラクトン、γ-バレロラクトン等の環状エステル(これらを総称して疎水性環状モノマーと称する)に置換してもよい。

【0034】開始剤に用いられるモノオールとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、t-ブタノール等の脂肪族モノアルコール類、シクロヘキサノール、シクロヘキサノール等の脂環族モノアルコール類、フェノール、ナフトール等の芳香族モノオール類、オキシ酢酸等のモノオキシモノカルボン酸、オキシ酢酸メチル等のモノオキシモノカルボン酸エステル等が挙げられる。本発明においては、親水性セグメントの親水性を向上させるために、炭素数5以下のモノオールが好ましい。

【0035】このようにして得られたポリ(オキシエチレン)モノオールを開始剤として、前述の疎水性環状モノマーを開環付加反応させて疎水性セグメントを形成し、親水性セグメントと疎水性セグメントからなるブロック構造を有し、かつ水酸基を1個有する化合物が得られる。なお、必要に応じて、開環付加反応時に疎水性環状モノマーの一部(具体的には20質量%以下)をエチレンオキシドに置換してもよい。

【0036】疎水性セグメントを構成する疎水性環状モノ

マーは、プロピレンオキシド、ε-カプロラクトン、γ-バレロラクトンから選択される化合物が好ましく、更にはプロピレンオキシドが特に好ましい。

【0037】(ロ)は、(イ)以外の活性水素基を有する脂肪族系化合物であり、具体的にはメタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、アルキレングリコールモノアルキルエーテル等の低分子モノオール類、エチルアミン、ブチルアミン、アニリン等の低分子第1モノアミン類、ジエチルアミン、ジブチルアミン、メチルアニリン等の低分子第2モノアミン類、活性水素基含有ポリエステル、繰返し単位が炭素数3以上のオキシアルキレン基である活性水素基含有ポリエーテル、活性水素基含有ポリカーボネート、活性水素基含有ポリオレフィン、炭素数6以上のヒドロキシ高級脂肪酸やそのエステル等が挙げられる。本発明で好ましいものは、炭素数6以上のヒドロキシ高級脂肪酸のアルキルエステルである。

【0038】本発明に用いられる有機ポリイソシアネート(ハ)は、脂肪族ジイソシアネート及び/又は脂環族ジイソシアネートの変性体であって、イソシアヌレート基、ウレトジオン基、ビウレット基、アロファネート基のいずれかを有するものである。脂肪族ジイソシアネートとしては、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、2-メチル-1,5-ペンタンジイソシアネート、3-メチル-1,5-ペンタンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等が挙げられる。脂環族ジイソシアネートとしては、イソホロンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、水素添加テトラメチルキシリレンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート等が挙げられる。これらのジイソシアネートは2種類以上混合して用いてもよい。また、前記ジイソシアネートのウレタン変性体、ウレア変性体、カルボジイミド変性体、ウレトニイミド変性体も好適に用いることができる。本発明で好ましい有機ポリイソシアネート(ハ)は、ヘキサメチレンジイソシアネート又はヘキサメチレンジイソシアネートのウレタン変性体をイソシアヌレート変性したポリイソシアネートである。

【0039】本発明に用いられる有機ポリイソシアネート(ハ)は、前述のいわゆる無黄変イソシアネートの変性体である。本発明において、無黄変ポリイソシアネートを用いるのは、ポリイソシアネートの水分散液において、イソシアネート基と水そのものとの反応性を考慮したためである。更に、例えば本発明の自己乳化性ポリイソシアネートを塗料用硬化剤に用いた場合、芳香族系ポ

リイソシアネートを用いると塗膜が黄変するため、塗膜の美観が損なわれやすい。

【0040】(イ)、(ロ)と(ハ)との反応における反応温度は、30～120℃、好ましくは40～100℃である。なお、(イ)と(ロ)は、同時に反応させてもよいし、異なる時期に反応させてもよい。反応時には必要に応じて、ジブチルチンジラウレート、トリエチレンジアミンのようなウレタン化触媒を添加することができる。

【0041】反応終了後、必要に応じて、顔料、染料、分散安定剤、粘度調節剤、レベリング剤、ゲル化防止剤、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐熱性向上剤、無機及び有機充填剤、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、補強材、触媒、撹拌剤等を添加することができる。

【0042】本発明の自己乳化性ポリイソシアネートの親水性極性基の導入量は、次の通りである。ノニオン性極性基を導入する場合、すなわち親水性セグメントが式(2)示される場合では、(イ)と(ハ)の質量比が、(イ)/(ハ)=1/100～80/100、好ましくは(イ)/(ハ)=1.5/100～70/100である。アニオン性又はカチオン性極性基を導入する場合、すなわち親水性セグメントが式(3)～(6)で示される場合では、得られる自己乳化性ポリイソシアネートに対して、アニオン性又はカチオン性極性基が0.1～3.0mmol/g、好ましくは、0.15～2.9mmol/gとなる量である。

【0043】親水性極性基導入量が下限未満の場合は、これにより変性されたポリイソシアネートの水分散性が悪くなりやすい。逆に上限を越える場合は、結果としてイソシアネート含量が低下するので、硬化剤として用いた場合、硬化物の物性が低下しやすい。

【0044】活性水素基を有する脂肪族系化合物(ロ)の導入量は、(ロ)と(ハ)の質量比が、(ロ)/(ハ)=1/100～50/100、更には(ロ)/(ハ)=5/100～40/100が好ましい。(ロ)の導入量が上限を越える場合は、水分散性が不良となりやすく、また、得られるポリイソシアネートのイソシアネート含量が小さくなるため、硬化物の耐熱性や耐久性が不十分となる傾向がある。(ロ)の導入量が下限未満の場合は、ポリイソシアネート水分散液のポットライフが短くなりやすい。

【0045】本発明の自己乳化性ポリイソシアネートの平均官能基数は2～5、好ましくは2.1～4.9である。平均官能基数が低すぎる場合は、硬化物の強度や耐久性が低下しやすい。平均官能基数が高すぎる場合は、(数平均)分子量が大きくなりすぎるため、粘度が大きくなって作業性(水への分散)が低下しやすい。

【0046】本発明の自己乳化性ポリイソシアネートのイソシアネート含量は、5～20質量%、好ましくは8～18質量%である。イソシアネート含量が小さすぎる

場合は、架橋密度が低いために硬化物の強度や耐久性が低下しやすい。イソシアネート含量が大きすぎる場合は、ポリイソシアネート中のイソシアヌレート基や(イ)の導入量が少ないため、硬化物の耐久性が低下したり、ポリイソシアネートの水への分散性が低下しやすくなる。

【0047】本発明の自己乳化性ポリイソシアネートの遊離のジイソシアネート含有量は、1%以下、好ましくは0.9%以下である。遊離のジイソシアネート含有量が高すぎる場合は、水分散後のポットライフが短くなったり、臭気の問題が起こりやすい。

【0048】本発明の水性塗料は、前述の自己乳化性ポリイソシアネートと、水性樹脂からなるものである。

【0049】活性水素基を有する水性樹脂としては、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、水溶性エチレン-酢酸ビニル共重合体、水溶性アクリル樹脂、水溶性エポキシ樹脂、水溶性セルロース誘導体、水溶性ポリエステル、水溶性リグニン誘導体、水溶性フッ素樹脂、水溶性シリコン樹脂等の水溶性樹脂、ラテックス、エマルジョンと表現されるもの、例えば、スチレンブタジエン共重合体ラテックス、アクリロニトリルブタジエン共重合体ラテックス、メチルメタアクリレートブタジエン共重合体ラテックス、クロロブレンラテックス、ポリブタジエンラテックス等のゴム系ラテックス、ポリアクリル酸エステルラテックス、ポリ塩化ビニリデンラテックス、ポリブタジエンラテックス、あるいはこれらのラテックスをカルボキシル変性したもの等が挙げられ、またポリ塩化ビニルエマルジョン、ウレタンアクリルエマルジョン、シリコンアクリルエマルジョン、酢酸ビニルアクリルエマルジョン、ポリウレタンエマルジョン、アクリルエマルジョン等が挙げられる。また、優れた耐候性、耐汚染性を有するフッ素エマルジョンは非架橋のため耐溶剤性は乏しいが、本発明の自己乳化性ポリイソシアネートを使用することにより、耐候性、耐汚染性及び耐溶剤性等を更に向上できる。

【0050】水性樹脂は、イソシアネート基と反応しうる活性水素基を含有していない場合又は少ししか含有していない場合でも、最終的には自己乳化性ポリイソシアネートは、水性樹脂中の水と反応してポリウレア化合物となり、硬くて強靱な塗膜となるため耐候性が向上する。また、イソシアネート基が被着剤表面に存在する活性水素基と反応するため、密着性も向上する。しかし、常温においてイソシアネート基と反応しうる活性水素基を多く含有する水性樹脂を使用した場合は、高分子中の活性水素基と自己乳化性ポリイソシアネートのイソシアネート基が反応し、架橋構造を形成するため、耐候性、耐溶剤性等が更に向上することになる。また、高温にて焼き付けを行う場合、ウレトジオン基を含有させた自己乳化型ポリイソシアネートでは、ウレトジオン基が解離し、イソシアネート基が発生するため、常温で使用する

場合と比較して、添加効果が顕著に現れる。ゆえに、水性樹脂はイソシアネート基と反応しうる活性水素基を含有するほうがより好ましい。

【0051】本発明の自己乳化型ポリイソシアネートを水性塗料として使用する方法としては、水性樹脂にそのまま添加する、一旦自己乳化型ポリイソシアネートを水分散させる、又はウレタン工業で常用の溶剤に溶解させる等の方法が挙げられる。好ましい方法は、自己乳化型ポリイソシアネートを水に分散させてから、この分散液を水性樹脂に配合する、又は分散液に水性樹脂を配合するという方法である。

【0052】本発明の水性塗料において、水性樹脂と自己乳化型ポリイソシアネートの配合比は質量比で、水性樹脂（固形分）／自己乳化型ポリイソシアネート＝100/0.5～100/100、好ましくは100/1～100/80である。

【0053】また、本発明の自己乳化型ポリイソシアネートを水分散させたものをそのまま水性塗料に用いることが可能である。

【0054】この場合、水と自己乳化型ポリイソシアネートの配合比は質量比で、水／自己乳化型ポリイソシアネート＝100/1～100/100、好ましくは100/10～100/100である。この分散液は、水分散後も比較的安定に存在しているイソシアネート基がこれら基材表面に存在する活性水素と反応するため、非常に密着性の良い塗料（コーティング剤）あるいは接着剤となる。また、水分散後かなりの時間が経過し、イソシアネート基が消滅した後の水分散液も、粒径が0.1～0.3 μ m程度のエマルジョン状態として安定に存在し、それを常温乾燥あるいは加熱乾燥して得られるウレタ化合物を主体とした被膜は、硬くて強靱なものとなる

ため、フィルム又はシートの形態あるいは各種基材のコーティング剤等として使用することが可能である。なお、基材との密着性が重視される場合は、イソシアネート基が存在している状態で使用するのが望ましい。

【0055】また、本発明の自己乳化型ポリイソシアネートは、水性塗料の他に、水性接着剤、有機溶剤型の塗料や接着剤、シール材、インキ、繊維・ガラスファイバー処理剤、サイジング剤として使用することができる。添加効果としては、従来のものと比べて優れた密着性、耐久性を有する硬化物や処理物が得られる。

【0056】

【実施例】本発明について、実施例、比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。なお、実施例、比較例において、「%」は全て「質量%」を意味する。

【0057】〔自己乳化型ポリイソシアネートの製造〕
実施例1

攪拌機、温度計、アリーン冷却管、窒素ガス導入管を組んだ容量：2Lの反応装置に、日本ポリウレタン工業製のコロネート（登録商標）HXを710g、モノオール（1）を290g仕込んで、70℃にて3時間反応させて、自己乳化型ポリイソシアネートAを得た。ポリイソシアネートAの25℃における粘度は2,720mPa・s、イソシアネート基含量は12.0%であった。

【0058】実施例2～4、比較例1、2

表1に示す原料を用いて、実施例1と同様にして自己乳化型ポリイソシアネートB～Fを得た。結果を表1に示す。

【0059】

【表1】

	実 施 例				比 較 例	
	1	2	3	4	1	2
有機ポリイソシアネート（g） コロネートHX	639	674	674	616	860	720
モノオール化合物（g） モノオール（1） モノオール（2） モノオール（3） モノオール（4） モノオール（5）	290	290	290	230	140	140
活性水素基含有脂肪族化合物（g） リシノレイン酸メチルエステル	71	36	36	154		140
自己乳化性ポリイソシアネート名称	A	B	C	D	E	F
イソシアネート含量（%） 25℃での粘度（mPa・s）	12.0 2720	13.1 2800	12.5 2420	10.6 2980	16.9 2380	12.0 2720

【0060】実施例1～4、比較例1、2、表1において
コロネートHX：ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート変性ポリイソシアネート
イソシアネート含量＝21.3%

25℃の粘度＝1,500mPa・s

モノオール（1）：数平均分子量＝700のメトキシポリエチレングリコールにプロピレンオキシサイドを付加させたもの

全体の数平均分子量＝1,400

モノオール(2):数平均分子量=700のメトキシポリエチレングリコールにε-カプロラク톤を付加させたもの

全体の数平均分子量=1,400

モノオール(3):数平均分子量=400のメトキシポリエチレングリコールにプロピレンオキサイドを付加させたもの

全体の数平均分子量=800

モノオール(4):数平均分子量=700のメトキシポリエチレングリコールにプロピレンオキサイドを付加させたもの

全体の数平均分子量=1,100

モノオール(5):メトキシポリエチレングリコール

全体の数平均分子量=400

【0061】応用実施例1~4、応用比較例1、2得られた自己乳化性ポリイソシアネートA~Fについて、以下の試験にて評価した。結果を表2に示す。

〔水分散性試験方法〕

容量:2Lの容器に、水900g、自己乳化性ポリイソシアネート100gを配合し、ホモミキサーにて30秒間高速(毎分2,000回)攪拌して、水分散液の状態を目視にて評価した。

〔ポットライフ測定〕水分散性試験で調製したサンプルをそのまま25℃にて保管し、分散してから1時間毎にイソシアネート含量を測定した。イソシアネート含量が0となった時間をポットライフ時間とした。

〔塗膜物性〕

容量:0.3Lの容器に、以下に示すアクリルエマルジ

ョン100g、自己乳化型ポリイソシアネートを10g仕込み、ホモミキサーで30秒間高速(毎分2,000回)攪拌して、クリアー塗料を調整した。このクリアー塗料をアルミ板にアプリケーションにて、乾燥膜厚20μmになるように塗布した後、50℃にて20時間硬化させて塗装サンプルを得た。この塗装サンプルの耐溶剤性を評価した。

耐溶剤性:脱脂綿にキシレンをしみ込ませ、塗膜にこれを擦り付けた。

○:200回で外観の変化なし。

△:100回で塗膜表面が曇りを生ずる。

×:50回以下で塗膜が破れる。

【0062】〔水性アクリルエマルジョンの合成〕攪拌機、温度計、窒素シール管、冷却器のついた容量:2Lの反応器に、イオン交換水を170g、レベノールWZ(アニオン性乳化剤、花王製)を4g、ノイゲンEA-170(ノニオン性乳化剤、第一工業製薬製)を1g仕込み、80℃まで加熱した。次いでメタクリル酸メチルが300g、アクリル酸ブチルが180g、アクリル酸が4g、ダイアセトンアクリルアミドが5g、イオン交換水が330g、ノイゲンEA-170が5g、過酸化カリウム(開始剤)が1gからなる混合液を、反応液中の温度を80℃に保ちながら3時間かけて滴下し、その後、80℃で3時間反応させた。反応終了後室温まで冷却し、25%アンモニア水溶液にてpH8に調整し、固形分49.5%の水性アクリルエマルジョンを得た。

【0063】

【表2】

	応 用 実 施 例				応用比較例	
	1	2	3	4	1	2
自己乳化型ポリイソシアネート	A	B	C	D	E	F
水分散性	○	○	○	○	○	○
ポットライフ(時間)	10	9	9	10	5	8
耐溶剤性	○	○	○	○	○	△

【0064】表2より、本発明の自己乳化型ポリイソシアネートは、水分散後のポットライフが改善され、また、水性塗料の硬化剤として使用した場合は、塗膜の物性は良好であった。

【0065】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明の自己乳化性ポリイソシアネートは、同一分子中に親水性セグメントと疎水性セグメントを有している化合物及び活性水素基

を有する脂肪族系化合物で変性しているため、水分散後のポットライフが長い。また、十分なイソシアネート含量を確保できるので、水性塗料の硬化剤として使用した場合、塗膜は良好な物性を示す。なお、本発明の自己乳化型ポリイソシアネートは水性塗料の他、水性接着剤、水性コーティング剤、シール材、インキ、繊維・ガラスファイバー処理剤、サイジング剤等に適用できる。また、従来の有機溶剤系のシステムにも適用可能である。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J034 BA05 BA07 BA08 CA01 CA02
CA12 CA13 CA15 DA01 DB01
DF01 DF02 DF12 DF24 DG01
DG02 DG03 DG04 DG05 DG14
DG15 DG16 DK02 DP04 DP12
DP13 DP16 DP17 DP18 DP19
DQ15 DQ16 DQ18 DQ23 HA01
HA06 HA07 HB07 HB08 HC01
HC02 HC03 HC09 HC22 HC25
HC32 HC34 HC35 HC44 HC46
HC52 HC61 HC63 HC64 HC66
HC67 HC71 HC73 LA08 QA05
QC05 RA07
4J038 DG071 DG271 DG291 GA06
GA08 GA13 GA14 MA08 MA10
MA14 NA24 NA26 PB12 PC03
PC10